

Pressure sensitive adhesive, particularly for apolar surfaces

Veröffentlichungsnr. (Sek.) ☐ US2003013790
Veröffentlichungsdatum : 2003-01-16
Erfinder : HUSEMANN MARC (DE); ZOLLNER STEPHAN (DE)
Anmelder :
Veröffentlichungsnummer : ☐ DE10129611
Aktenzeichen:
(EPIDOS-INPADOC-normiert) US20020077657 20020215
Prioritätsaktenzeichen:
(EPIDOS-INPADOC-normiert) DE20011029611 20010620
Klassifikationssymbol (IPC) : C08L31/00
Klassifikationssymbol (EC) : C08F293/00B, C09J153/00
Korrespondierende Patentschriften ☐ EP1270701, JP2003055631, ☐ US6663958

Bibliographische Daten

A pressure sensitive adhesive based on block copolymers, said block copolymers having at least one unit composed of three successive polymer blocks, said three successive polymer blocks being chosen in alternation from the group of the polymer blocks P(A) and P(B), wherein P(A) represents a homopolymer or copolymer block obtainable from a component A which is composed of at least two monomers A1, A2, the polymer block P(A) having a softening temperature of from -80 C. to 0 C., at least one (A1) of the monomers of component A is an acrylic or methacrylic acid derivative of the general formula $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{RI})(\text{COORII})$ (I) in which RI=H or CH₃ and RII is an aliphatic, linear, branched or cyclic, unsubstituted or substituted, saturated or unsaturated, alkyl radical having from 1 to 20 carbon atoms, at least one further (A2) of the monomers of component A is an acrylated macromonomer of the general formula $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{RIII})(\text{COORIV})$ (II) in which RIII=H or CH₃ and RIV is an aliphatic, linear, branched or cyclic, unsubstituted or substituted, saturated or unsaturated alkyl radical having more than 30 carbon atoms, and the average molecular weight Mn of said at least one macromonomer is between 492 g/mol and 30 000 g/mol, P(B) represents a homopolymer or copolymer block obtainable from a component B which is composed of at least one monomer B1, the polymer block P(B) having a softening temperature of from 20 C. to 175 C., and the polymer blocks P(A) are not homogeneously miscible with the polymer blocks P(B)

Daten aus der **esp@cenet** Datenbank - - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 29 611 A 1**

⑥1 Int. Cl. 7:
C 09 J 153/00
C 09 J 133/10
C 09 J 7/02

⑦1 Aktenzeichen: 101 29 611.8
⑦2 Anmeldetag: 20. 6. 2001
④3 Offenlegungstag: 9. 1. 2003

DE 101 29 611 A 1

⑦1 Anmelder:
tesa AG, 20253 Hamburg, DE

⑦2 Erfinder:
Husemann, Marc, Dr., 22605 Hamburg, DE; Zöllner,
Stephan, Dr., 22043 Hamburg, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE	100 08 842 C1
EP	08 22 967 B1
EP	06 51 013 B1
EP	09 21 170 A1
WO	95 02 003 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Haftklebemasse insbesondere für unpolare Oberflächen

⑤7 Haftklebemasse auf Basis von Blockpolymeren, wobei die Blockpolymere mindestens eine Einheit aus drei aufeinanderfolgenden Polymerblöcken aufweisen, bei denen die drei aufeinanderfolgenden Polymerblöcke in abwechselnder Folge aus der Gruppe der Polymerblöcke P(A) und P(B) gewählt werden, dadurch gekennzeichnet, daß

- P(A) einen Homo- oder Copolymerblock repräsentiert, erhältlich aus einer Komponente A, welche aus zumindest zwei Monomeren A1, A2 besteht, wobei der Polymerblock P(A) eine Erweichungstemperatur von -80°C bis 0°C aufweist,
- zumindest eines (A1) der Monomere der Komponente A ein Acrylsäure- oder Methacrylsäurederivat der allgemeinen Formel

$$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}^{\text{I}})(\text{COOR}^{\text{II}}) \text{ (I)}$$
darstellt, wobei R^I = H oder CH₃ und R^{II} ein aliphatischer linearer, verzweigter oder cyclischer, unsubstituierter oder substituierter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,
- zumindest ein weiteres (A2) der Monomere der Komponente A ein acryliertes Makromonomer entsprechend der allgemeinen Formel

$$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}^{\text{III}})(\text{COOR}^{\text{IV}}) \text{ (II)}$$
darstellt, wobei R^{III} = H oder CH₃ und R^{IV} ein aliphatischer linearer, verzweigter oder cyclischer, unsubstituierter oder substituierter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit mehr als 30 Kohlenstoffatomen ist, und wobei das mittlere Molekulargewicht M_N des zumindest einen Makromonomers zwischen 492 g/mol und 30000 g/mol liegt,
- P(B) einen Homo- oder Copolymerblock repräsentiert, erhältlich aus ...

DE 101 29 611 A 1

Beschreibung

- [0001] Die Erfindung betrifft Haftklebmassen auf Basis von Blockcopolymeren, wobei die Blockcopolymere mindestens die Einheit P(A)-P(B)-P(A) aus einem mittleren Polymerblock P(B) sowie aus zwei den mittleren Polymerblock P(B) umschließende Polymerblöcke P(A) oder die Einheit P(B)-P(A)-P(B) aus einem mittleren Polymerblock P(A) sowie aus zwei den mittleren Polymerblock P(A) umschließende Polymerblöcke P(B) enthalten, die Verwendung solcher Haftklebmassen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.
- [0002] In der Industrie sind Heißschmelzverfahren (Hotmeltverfahren) mit lösungsmittelfreier Beschichtungstechnik zur Herstellung von Haftklebmassen von anwachsender Bedeutung. Allgemein fördern Umweltauflagen und steigende Kosten den Entwicklungsprozeß derartiger Haftklebmassen. Neben SIS-Systemen (Styrol/Isopren/Styrol-Copolymeren) werden zunehmend Acrylat-Polymere aus der Schmelze als Polymerschicht auf Trägermaterialien aufgetragen. Weiterhin werden für spezielle Anwendungen Haftklebmassen mit einem sehr geringen Ausgasungsverhalten benötigt. Dies kann nur durch Hotmeltverfahren gewährleistet werden, da konventionelle Beschichtungen aus der Lösung immer noch geringe Anteile an Restlösemittel enthalten.
- [0003] Weiterhin steigt der Bedarf für Acrylathaftklebmassen auf unpolaren Oberflächen. In der Industrie wird der Einsatz von Kunststoffen – auf Grund der Gewichtsreduzierung gegenüber konventionellen Metallen – forciert, dementsprechend werden immer mehr Verklebungen auf diesen Substraten vorgenommen. Da Polyacrylate durch die Vielzahl ihrer Estergruppierungen relativ polar sind, lassen sich nur entsprechend polare Harze zur Klebkraftverstärkung einsetzen. Diese weisen zwar eine gute Klebkraft auf polaren Oberflächen wie Stahl auf, bieten aber nur mittelmäßige Klebkraft auf unpolaren Oberflächen, welche für die meisten Anwendungsgebiete nicht ausreichend sind.
- [0004] In der US 4,418,120 A werden vernetzte Haftklebmassen mit Kolophonium-Ester-Harzen beschrieben, die eine gute Klebkraft auf Polypropylen besitzen. Durch den ungesättigten Charakter des Harzes weisen diese Haftklebmassen aber eine geringe UV-Stabilität auf. Auch die Klebkraft auf den unpolaren Oberflächen sind relativ gering. In der US 4,726,982 A sind vernetzte Haftklebmassen mit hoher Klebkraft zu Farben und Lacken beschrieben. Die Copolymerisate aus Acrylestern und N-Vinyl-2-Pyrrolidon werden mit Klebrigmachern wie Poly(isobornylmethacrylat), Pentaerythrolester der Kolophonium-Harze und gemischten aliphatischen/aromatischen Harzen abgemischt.
- [0005] Auch hier werden relativ polare Harze zur Erhöhung der Klebkraft auf unpolaren Oberflächen eingesetzt. Die zumeist beschriebenen Klebrigmacher besitzen jedoch ungesättigte Verbindungen, die im Hotmelt-Prozess zu Vergelungen führen können, wobei zusätzlich die ungesättigten Verbindungen nach der Verklebung unter UV-Licht altern oder verwittern und sich somit die klebtechnischen Eigenschaften über einen längeren Zeitraum verschlechtern.
- [0006] In der EP 0 707 604 A1 werden Polyethylen/-butylen-Makromonomere zur Copolymerisation mit Acrylaten eingesetzt. Hierdurch bilden sich Phasen mit einer geringen Glasübergangstemperatur, die wiederum die Klebmassen auf unpolaren Oberflächen auffließen lassen und somit hohe Klebkraft auf PE und PP gewährleisten. Nachteilig ist der schlechte Umsatz des beschriebenen Polymerisationsverfahrens. Zudem werden die Makromonomere statistisch copolymerisiert, so daß sich keine Domänen ausbilden können. Solche Domänen böten Bereiche, in denen auch sehr unpolare Harze löslich wären. Daher wird mit diesen Haftklebmassen eine nur relativ geringe Klebkraft auf unpolaren Oberflächen erzielt.
- [0007] Weiterhin lassen sich die beschriebenen Polyacrylate nur sehr schwer als Hotmelt verarbeiten, da die hohen Restmonomeranteile den Aufkonzentrationsprozeß negativ beeinflussen und Migrationen im Haftklebmassenband die langfristigen klebtechnischen Eigenschaften negativ beeinflussen können.
- [0008] Dagegen sind Styrol-Isopren-Styrol-Blockcopolymere (SIS) weit verbreitete Elastomere für Hotmelt-verarbeitbare Haftklebmassen [Herstellverfahren: US 3,468,972 A; US 3,595,941 A; Anwendung in Haftklebmassen: US 3,239,478 A; US 3,935,338 A] mit hoher Klebkraft auf unpolaren Oberflächen. Die gute Verarbeitbarkeit wird durch ein geringes Molekulargewicht und durch eine spezielle Morphologie erreicht [EP 0 451 920 B1]. Diese Haftklebmassen sind sehr gut mit UV-Licht unter Anwesenheit von Photoinitiatoren oder mit Elektronenstrahlung vernetzbar, da die Mittelblöcke eine Vielzahl von Doppelbindungen enthalten.
- [0009] Dennoch besitzen diese Elastomere Nachteile, wie beispielsweise eine starke Alterung unter UV-Licht (also auch im Tageslicht) und in einer Sauerstoff/Ozon-haltigen Atmosphäre. Eine weitere für die Anwendung sehr ungünstige Eigenschaft ist die relativ geringe Wärmescherfestigkeit. Diese Haftklebmassen sind daher für längerfristige Außenverklebungen und für Anwendungen in höheren Temperaturbereichen nicht geeignet. Zudem wird durch die Hart-Block-Domänenbildung aus den harten Polystyrolendblöcken ein gutes Auffließen auf unpolare Oberflächen verhindert. Dasselbe gilt auch für andere Blockcopolymere, die einen zumindest eine Doppelbindung enthaltenden Mittelblock besitzen [US 5,851,664 A].
- [0010] Eine Lösung der Alterungsproblematik, der Hotmeltverarbeitbarkeit, der hohen Kohäsion und der effizienten strahlenchemischen Vernetzung liefert die Kombination aus SIS-Polymeren und Polyacrylaten.
- [0011] In der US 5,314,962 A werden A-B-A-Blockcopolymere als Elastomere für Klebmassen beschrieben, die als kohäsionsbildendes Kriterium die A-Domänenbildung besitzen. Durch die Auswahl der verwendeten Comonomere lassen sich aber auf unpolaren Oberflächen nur geringe Klebkraft realisieren. Zudem sind diese Polymere nicht mit sehr unpolaren Harzen verträglich.
- [0012] In der EP 0 921 170 A1 werden A-B-A-Blockcopolymere beschrieben, die mit Harzzusätzen modifiziert wurden. Auch hier sind – bedingt durch die Auswahl der Comonomere und zugesetzten Harze – nur geringe Klebkraft auf unpolaren Oberflächen zu realisieren.
- [0013] In der EP 0 408 429 A1 und EP 0 408 420 A1 sind A-B-A-Blockcopolymere beschrieben worden, die aber über lebende anionische Polymerisation synthetisiert wurden. Diese Polymere sind aber auf Grund des fehlenden Acrylsäureanteils als Haftklebmassen nicht geeignet, da die innere Kohäsion des Mittelblocks zu gering ist und für Verklebungen auf Stahl ein zumindest geringer Anteil polarer Monomere benötigt wird. Durch die anionische Polymerisation können als Comonomere nicht Acrylsäure oder andere hydroxygruppenfunktionalisierte Acrylate, wie z. B. Hydroxyethylacrylat, eingesetzt werden.

[0014] In der US 5,166,274 A werden zur Kompensierung dieses Mangels Blockcopolymere aus tert.-Butylmethacrylat zur Freisetzung der Carbonsäurefunktion hydrolisiert. Diese Methode läßt sich aber im großtechnischen Maßstab nicht auf Haftklebmassen anwenden, weil der Hydrolyse-Schritt sehr Zeit- und Kostenaufwendig ist.

[0015] In der US 6,069,205 A1 werden Di- und Triblock-Copolymere über eine Atom-Transfer-Polymerisation hergestellt und für Klebmassen genutzt. Auch diese Methode ist zur Herstellung von Haftklebmassen nicht geeignet, da Schwermetallverbindungen in relativ hohen katalytischen Mengen eingesetzt werden, die aufwendig über Extraktionsprozesse entfernt werden müßten.

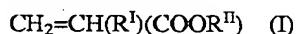
[0016] In der EP 1 008 640 A1 werden Styrol-Blockcopolymere beschrieben, die einen Acrylatmittelblock aufweisen, der sich aber aus den gängigen C₂- bis C₁₄-Alkylacrylaten zusammensetzt. Durch die Beschränkung der Comonomere und damit verbunden die der einsetzbaren Harze lassen sich mit diesen Polymeren nur geringe Klebkraften auf unpolaren Substraten erzielen. Zudem werden auch zur Herstellung dieser Polymere Metallsalze eingesetzt (in Analogie zur US 6,069,205 A), die für Haftklebebandanwendungen aufwendig entfernt werden müssen.

[0017] Aufgabe der Erfindung ist es, verbesserte Haftklebmassen auf Polyacrylatbasis zur Verfügung zu stellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht oder nur in verminderter Weise aufzeigen, die also auch im unvernetzten Zustand eine gute Kohäsion aufweisen und sehr hohe Klebkraften auf unpolaren Oberflächen besitzen. Weiterhin ist ein geringes Alterungsverhalten sowie die Eignung insbesondere für die Verarbeitung im Heißschmelzverfahren und für die Verwendung als Heißschmelzkleber gewünscht.

[0018] Gelöst wird die Aufgabe durch die erfindungsgemäßen Haftklebmassen, wie sie im Hauptanspruch dargestellt sind. Die Unteransprüche betreffen verbesserte Ausführungsformen dieser Haftklebmassen, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

[0019] Dementsprechend betrifft die Erfindung eine Haftklebmasse auf Basis von Blockcopolymeren, wobei die Blockcopolymere mindestens eine Einheit aus drei aufeinanderfolgenden Polymerblöcken aufweisen, bei denen die drei aufeinanderfolgenden Polymerblöcke in abwechselnder Folge aus der Gruppe der Polymerblöcke P(A) und P(B) gewählt werden, und wobei

- P(A) einen Homo- oder Copolymerblock repräsentiert, erhältlich aus einer Komponente A, welche aus zumindest zwei Monomeren A1, A2 besteht, wobei der Polymerblock P(A) eine Erweichungstemperatur von -80°C bis 0°C aufweist,
- zumindest eines (A1) der Monomere der Komponente A ein Acrylsäure- oder Methacrylsäurederivat der allgemeinen Formel



darstellt, wobei R^I = H oder CH₃ und R^{II} ein insbesondere verzweigter oder unverzweigter, cyclischer, gesättigter oder ungesättigter, substituierter oder unsubstituierter Alkylrest mit 1 bis 20, besonders bevorzugt mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen ist,

- zumindest ein weiteres (A2) der Monomere der Komponente A ein acryliertes Makromonomer entsprechend der allgemeinen Formel



darstellt, wobei R^{III} = H oder CH₃ und R^{IV} ein aliphatischer linearer oder verzweigter cyclischer, unsubstituierter oder substituierter Alkylrest mit mehr als 30 Kohlenstoffatomen ist, und wobei das mittlere Molekulargewicht M_N (Zahlenmittel) des zumindest einen Makromonomers zwischen 492 g/mol (30 C-Atome) und 30.000 g/mol liegt,

- P(B) einen Homo- oder Copolymerblock repräsentiert, erhältlich aus einer Komponente B, welche aus zumindest einem Monomer B1 besteht, wobei der Polymerblock P(B) eine Erweichungstemperatur von 20°C bis 175°C aufweist,
- die Polymerblöcke P(A) nicht homogen mischbar mit den Polymerblöcken P(B) sind.

[0020] Die Blockcopolymere der erfindungsgemäßen Haftklebmasse enthalten also mindestens die Einheit P(B)-P(A)-P(B) aus einem mittleren Polymerblock P(A) sowie aus zwei den mittleren Polymerblock P(A) umschließende Polymerblöcke P(B) und/oder die hierzu inverse Struktureinheit, also mindestens die Einheit P(A)-P(B)-P(A) aus einem mittleren Polymerblock P(B) sowie aus zwei den mittleren Polymerblock P(B) umschließende Polymerblöcke P(A) mit der vorstehend beschriebenen Maßgabe für die Polymerblöcke P(A) und P(B).

[0021] Die Blockcopolymere für die erfindungsgemäße Haftklebmasse lassen sich in unterschiedlichsten Strukturen herstellen und vorteilhaft einsetzen. So sei explizit verwiesen auf gerade oder verzweigte Ketten aus den Polymerblöcken P(A) und P(B), beispielsweise entsprechend einer allgemeinen Struktur [P(A)-P(B)]_n, auf Sternpolymere aus P(A) und P(B), beispielsweise entsprechend der allgemeinen Strukturen [[P(A)-P(B)]_n]_mX oder [[P(B)-P(A)]_n]_mX oder [[P(A)-P(B)]_n]_mX[P(A)-P(B)]_p, oder der allgemeinen Strukturen [[P(A)-P(B)]_n]_mXL_p oder [[P(B)-P(A)]_n]_mXL_p, wobei L hier unterschiedliche Reste darstellen können. Die Aufzählung dieser Strukturen soll nur beispielhaft sein und keine Beschränkung darstellen. Dabei seien auch alle "unsymmetrischen" Strukturen eingeschlossen, bei denen alle der auftretenden Polymerblöcke P(A) und P(B) für sich die obengenannten Definitionen erfüllen, die Indizes n, m, p und q aber lediglich das multiple Auftreten der einzelnen Einheiten, nicht aber deren chemische oder strukturelle Identität bedingen. L können bevorzugt Reste sein, welche beispielsweise Poly(meth)acrylate darstellen, welche aber in sich keine Blockstruktur aufweisen. Hierzu zählen insbesondere auch Homopolymere aus den Komponenten A oder B.

[0022] In einer vorteilhaften Weiterentwicklung der Erfindung wird als Monomer A3 für die Komponente A zusätzlich zumindest eine Vinylverbindung mit funktionellen Gruppen eingesetzt.

[0023] Eine besonders günstige Ausführungsform der Erfindung zeichnet sich die folgende Zusammensetzung der

Komponente A aus:

- 35 bis 97 Gew.-% Acrylsäure- und/oder Methacrylsäurederivate entsprechend Monomer A1,
- 3 bis 40 Gew.-% Makromonomere entsprechend Monomer A2,
- 0 bis 25 Gew.-% Vinylverbindungen entsprechend Monomer A3.

[0024] In sehr günstiger Vorgehensweise werden als Monomere für die Komponente A solche Acrylmonomere und/oder Vinylmonomere gewählt, welche die Glasübergangstemperatur des Blocks P(A) – auch in Kombination mit weiteren Monomeren für die Komponente A – auf unterhalb 0°C heruntersetzen.

[0025] Als Monomere A1 werden in bevorzugter Weise eine oder mehrere Verbindungen eingesetzt, welche sich durch die allgemeine Formel (I) beschreiben lassen, wobei $R^I = H$ oder CH_3 und der Rest R^{II} gewählt wird aus der Gruppe der aliphatischen linearen, verzweigten oder cyclischen, unsubstituierten oder substituierten, gesättigten oder ungesättigten Alkylreste mit 4 bis 14, bevorzugt 4 bis 9 Kohlenstoffatomen.

[0026] Bevorzugte Beispiele für Monomere A1 sind n-Butylacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylate, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Nonylacrylat und deren verzweigten Isomere, wie beispielsweise 2-Ethylhexylacrylat. Weiterhin gehören die zu den oben angeführten Acrylaten entsprechenden Methacrylate zu den bevorzugten Beispielen für die Monomere A1. Verbindungen, welche sich hervorragend als Monomere A1 einsetzen lassen, sind zudem Isobutylacrylat, Isooctylacrylat und Isobornylacrylat.

[0027] Im Sinne des Monomers A2 werden bevorzugt hydrierte Ethylen/Propylen-Makromonomere und/oder hydrierte Ethylen/Butylen-Makromonomere eingesetzt, welche eine Erweichungstemperatur von nicht über 0°C besitzen und als Endgruppe eine Acrylat- oder Methacrylatfunktion tragen. Als ein sehr bevorzugtes Beispiel wird Kraton L-1253™ (Shell AG) eingesetzt. Kraton Liquid L-1253™ (Shell AG) ist ein Makromonomer mit einem Molekulargewicht von 4000 g/mol, Methacrylat-funktionalisiert und besitzt als aliphatische Seitenkette eine gesättigte Poly(ethylen/butylen)-Einheit.

[0028] In einer im erfinderischen Sinne sehr günstigen Vorgehensweise werden als Makromonomere aliphatische Acrylsäureester, wie z. B. Acrylsäuretriacontanylester, eingesetzt sowie höhere Homologe.

[0029] Als Vinylverbindung im Sinne der Monomere A3 werden hier alle Monomere bezeichnet, welche eine zur Polymerisation befähigte vinyloge Doppelbindung aufweisen, insbesondere solche, bei denen diese Doppelbindung durch funktionelle Gruppen für die Polymerisation aktiviert wird. In diesem Sinne lassen sich auch (Meth-)Acrylate in die Gruppe der Vinylmonomere einordnen.

[0030] In einer sehr vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird zumindest eines der Monomere der Komponente A, insbesondere zumindest eines der Monomere A3, derart gewählt, daß es eine oder mehrere funktionelle Gruppen aufweist, welche zu einer Vernetzungsreaktion für der Blockcopolymere genutzt werden können, besonders zu einer thermischen oder strahlenchemischen Vernetzung, ganz besonders zu einer Vernetzung, welche durch UV-Strahlen oder durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen hervorgerufen und/oder unterstützt wird.

[0031] Dies können in besonders günstiger Weise (Meth-)Acrylderivate mit ungesättigten Alkylresten im Rest R^{VI} der allgemeinen Formel



sein, wobei $R^V = H$ oder CH_3 ist. Bevorzugt für R^{VI} sind dabei Alkylreste mit 3 bis 14 Kohlenstoffatome, welche mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisen. Für mit Doppelbindungen modifizierte Acrylate eignen sich besonders vorteilhaft Allylacrylat und acrylierte Zimtsäureester.

[0032] In einer vorteilhaften Variante der erfindungsgemäßen Haftklebmasse lassen sich auch Acrylmonomere entsprechend der allgemeinen Formel (III) einsetzen, bei denen die Gruppe $-OR^{VI}$ eine andere funktionelle Gruppe zur Vernetzung der Haftklebmasse darstellt oder mehrere weitere und/oder andere funktionelle Gruppen zur Vernetzung der Haftklebmasse beinhaltet.

[0033] Weiterhin lassen sich sehr vorteilhaft als Monomere A3 auch Vinylverbindungen mit weiteren, während der (radikalischen) Polymerisation nicht reagierenden Doppelbindungen einsetzen. Besonders bevorzugte Beispiele sind Isopren und Butadien.

[0034] Bevorzugte Beispiele für Monomere A3 sind weiterhin Vinylacetat, Acrylamide, mit zumindest einer Doppelbindung funktionalisierte Fotoinitiatoren, Tetrahydrofurylacrylat, hydroxyfunktionalisierte (Meth-)Acrylate, carboxylfunktionalisierte (Meth-)Acrylate, amin- oder amidfunktionalisierte (Meth-)Acrylate, weiterhin Vinylester, Vinylether, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, Vinylverbindungen mit aromatischen Cyclen und Heterocyclen in α -Stellung, insbesondere Vinylacetat, Vinylformamid, Vinylpyridin, Ethylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylonitril.

[0035] Eingesetzt werden im Sinne der Monomere A3 können weiterhin vorteilhaft Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Benzoinacrylat, acryliertes Benzophenon, Acrylamid und Glyceridylmethacrylat.

[0036] In einer weiteren sehr günstigen Ausführungsform der erfinderischen Haftklebmasse sind solche zur Vernetzung befähigten funktionellen Gruppen eingeführt, welche durch den Einfluß thermischer Energie zu einer Vernetzungsreaktion befähigt sind. Sehr bevorzugt sind hier Hydroxy-, Carboxy-, Epoxy-, Säureamid-, Isocyanato- oder Aminogruppen.

[0037] Das zumindest eine Monomer B1 wird bevorzugt derart gewählt, daß die Polymerblöcke P(B) in der Lage sind, eine Zwei-Phasen-Domänenstruktur mit den Copolymerblöcken P(A) auszubilden.

[0038] Vorteilhafte Beispiele, welche als Monomere für die Komponente B eingesetzt werden, sind Vinylaromaten, Methylmethacrylate, Cyclohexylmethacrylate, Isobornylmethacrylate. Besonders bevorzugte Beispiele sind Methylmethacrylat und Styrol.

[0039] Es hat sich für die Erfindung als besonders vorteilhaft herausgestellt, wenn die Blockcopolymere ein mittleres Molekulargewicht M_N (Zahlenmittel) zwischen 5.000 und 600.000 g/mol, insbesondere zwischen 80.000 und 450.000 g/mol aufweisen.

[0040] Der Anteil der Polymerblöcke P(B) liegt bevorzugt zwischen 10 und 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 15 und 40 Gew.-% der gesamten Blockcopolymere.

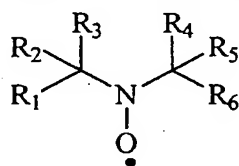
[0041] Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Haftklebemasse, bei welchem das Blockcopolymer über eine Trithiocarbonat-kontrollierte radikalische Polymerisation hergestellt wird.

[0042] Zur Herstellung der für die erfindungsgemäßen Haftklebemassen eingesetzten Blockcopolymere können prinzipiell aber auch alle kontrolliert radikalisch verlaufenden Polymerisationen eingesetzt werden, wie z. B. die ATRP (Atom-Transfer Radical Polymerization), oder die Nitroxid/TEMPO kontrollierte Polymerisation oder mehr bevorzugt der RAFT-Prozess (rapid addition-fragmentation chain transfer).

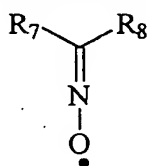
[0043] Die Polymerisation kann in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels oder in Gegenwart von Wasser oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und/oder Wasser oder in Substanz durchgeführt werden. Bevorzugt wird so wenig Lösungsmittel wie möglich eingesetzt. Die Polymerisationszeit beträgt – je nach Umsatz und Temperatur – zwischen 6 und 72 h.

[0044] Bei der Lösungsmittelpolymerisation werden als Lösemittel vorzugsweise Ester gesättigter Carbonsäuren (wie Ethylacetat), aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie n-Hexan oder n-Heptan), Ketone (wie Aceton oder Methyl ethylketon), Siedegrenzenbenzin, aromatische Lösemittel, wie Toluol oder Xylol, oder Gemische dieser Lösungsmittel verwendet. Für die Polymerisation in wässrigen Medien bzw. Gemischen aus organischen und wässrigen Lösungsmitteln werden zur Polymerisation bevorzugt Emulgatoren und Stabilisatoren zugesetzt. Als Polymerisationsinitiatoren werden übliche radikalbildende Verbindungen wie beispielsweise Peroxide, Azoverbindungen und Peroxosulfate eingesetzt. Auch Initiatorgemische eignen sich hervorragend.

[0045] Zur Radikalstabilisierung werden Nitroxide des Typs (IVa) oder (IVb) eingesetzt:



(IVa)



(IVb)

wobei $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$ unabhängig voneinander folgende Verbindungen oder Atome bedeuten:

- i) Halogenide, wie z. B. Chlor, Brom oder Iod,
- ii) lineare, verzweigte, cyclische und heterocyclische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, welche gesättigt, ungesättigt und aromatisch sein können,
- iii) Ester $-COOR_9$, Alkoxide $-OR_{10}$ und/oder Phosphonate $-PO(OR_{11})_2$, wobei R_9, R_{10} oder R_{11} für Reste aus der Gruppe ii) stehen.

[0046] Die Verbindungen (IVa) oder (IVb) können auch an Polymerketten jeglicher Art gebunden sein und somit zum Aufbau der Blockcopolymere als Makroradikale oder Makroregler genutzt werden.

[0047] Mehr bevorzugt werden kontrollierte Regler für die Polymerisation Verbindungen des Typs:

- 2,2,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolidinyloxyl (PROXYL), 3-Carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl-4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-Hydroxylimine-PROXYL, 3-Aminomethyl-PROXYL, 3-Methoxy-PROXYL, 3-t-Butyl-PROXYL, 3,4-Di-t-butyl-PROXYL
- 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxyl (TEMPO), 4-Benzoyloxy-TEMPO, 4-Methoxy-TEMPO, 4-Chloro-TEMPO, 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Oxo-TEMPO, 4-Amino-TEMPO, 2,2,6,6-Tetraethyl-1-piperidinyloxyl, 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxyl
- N-tert.-Butyl-1-phenyl-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-(2-naphtyl)-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-(1-Phenyl-2-methyl propyl)-1-diethylphosphono-1-methyl ethyl Nitroxid
- Di-t-Butylnitroxid
- Diphenylnitroxid
- T-Butyl-t-amyl Nitroxid

[0048] Als weitere kontrollierte Polymerisationsmethode wird die Atom Transfer Radical Polymerization ATRP eingesetzt, wobei als Initiator bevorzugt monofunktionelle oder difunktionelle sekundäre oder tertiäre Halogenide und zur Abstraktion des(r) Halogenids(e) Cu-, Ni-, Fe-, Pd-, Pt-, Ru-, Os-, Rh-, Co-, Ir-, Cu-, Ag- oder Au-Komplexe [EP 0 824 111 A1; EP 0 826 698 A1; EP 0 824 110 A1; EP 0 841 346 A1; EP 0 850 957 A1] eingesetzt werden. Die unterschiedlichen Möglichkeiten der ATRP sind ferner in den Schriften US 5,945,491 A, US 5,854,364 A und US 5,789,487 A beschrieben.

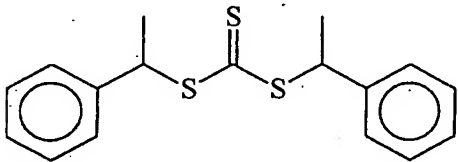
[0049] Weiterhin kann das P(B)-P(A)-P(B)-Blockcopolymer über eine anionische Polymerisation hergestellt werden. Hier werden als Reaktionsmedium bevorzugt inerte Lösungsmittel verwendet, wie z. B. aliphatische und cycloaliphatische

sche Kohlenwasserstoffe, oder auch aromatische Kohlenwasserstoffe.

[0050] Das lebende Polymer wird im allgemeinen durch die Struktur P(B)-M repräsentiert, wobei M ein Metall der Gruppe I des Periodensystems ist, wie z. B. Lithium, Natrium oder Kalium. Das Molekulargewicht des Polymers wird durch das Verhältnis von Initiator zu Monomer vorgegeben. Zum Aufbau der Blockstruktur werden dann die Monomere für Block P(A) hinzugegeben, um dann anschließend wiederum durch Zugabe des (der) Monomer(e) für Block P(B) den Polymerblock P(B)-P(A)-P(B) herzustellen. Alternativ kann P(B)-P(A)-M durch eine geeignete difunktionelle Verbindung gekuppelt werden. Auf diesem Weg sind auch Sternblockcopolymere $[P(B)-P(A)]_nX$ zugänglich. Als geeignete Polymerisationsinitiatoren eignen sich z. B. n-Propyllithium, n-Butyllithium, 2-Naphthyllithium, Cyclohexyllithium oder Octyllithium, ohne sich durch diese Aufzählung unnötig beschränken zu wollen.

[0051] Weiterhin lassen sich auch difunktionelle Initiatoren einsetzen, wie z. B. 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithiobutan oder 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithioisobutan. Coinitiatoren lassen sich ebenfalls einsetzen. Geeignete Coinitiatoren sind beispielsweise Lithiumhalogenide, Alkalimetallalkoxide oder Alkylaluminium-Verbindungen.

[0052] Als sehr bevorzugte Variante wird der RAFT-Prozeß (reversible addition-fragmentation chain transfer) durchgeführt. Der Prozeß ist in den Schriften WO 98/01478 A1 und WO 99/31144 A1 ausführlich beschrieben. Zur Herstellung von Blockcopolymeren eignen sich besonders vorteilhaft Trithiocarbonate (Macromolecules 2000, 33, 243-245), wobei in einem ersten Schritt Monomere für die Endblöcke B polymerisiert werden und in einem zweiten Schritt der Mittelblock A polymerisiert wird. Nach der Polymerisation der Endblöcke kann die Reaktion abgebrochen und reinitiiert werden. Ferner kann auch ohne Reaktionsunterbrechung sequentiell polymerisiert werden. In einer sehr vorteilhaften Variante wird das Trithiocarbonat (V) zur Polymerisation eingesetzt:



(V)

[0053] Im Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Haftklebemassen wird das Lösemittel bevorzugt in einem Aufkonzentrationsextruder unter vermindertem Druck entfernt. Hierbei werden beispielsweise Ein- oder Doppelschneckenextruder eingesetzt, die bevorzugt das Lösemittel abdestillieren. Doppelschneckenextruder können vorteilhaft gleich- oder gegenläufig betrieben werden.

[0054] Zur vorteilhaften Weiterentwicklung werden der erfindungsgemäßen Haftklebemasse bis zu 50 Gew.-%, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, Harze zugesetzt. Als Harze werden beispielsweise Terpenharze, Terpenphenolharze, C₅- und/oder C₇-Kohlenwasserstoffharze, Pinen-, Inden- und/oder Kolophonharze allein oder auch in Kombination miteinander eingesetzt. Prinzipiell lassen sich alle mit dem entsprechenden Polyacrylatmittelblock P(A) verträglichen Harze verwenden, insbesondere sei verwiesen auf alle aliphatischen, aromatischen, alkyaromatischen Kohlenwasserstoffharze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis reiner Monomere, hydrierte Kohlenwasserstoffharze, funktionelle Kohlenwasserstoffharze sowie Naturharze.

[0055] Weiterhin können in bevorzugter Vorgehensweise Additive, insbesondere Vernetzer, Alterungsschutzmittel, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Fettsäuren, Weichmacher, Keimbildner, Blähmittel, Beschleuniger und/oder Füllmittel (beispielsweise Ruß, TiO₂, Voll- oder Hohlkugeln aus Glas oder anderen Materialien) zugesetzt werden.

[0056] Als mit der Haftklebemasse verträgliche Vernetzer zur chemischen Vernetzung eignen sich bevorzugt Metallchelate, multifunktionelle Isocyanate, multifunktionelle Amine oder multifunktionelle Alkohole. Weiterhin lassen sich unter anderem auch multifunktionelle Acrylate vorteilhaft als Vernetzer für eine durch actinische Bestrahlung hervorgerufenen oder geförderte Vernetzung verwenden.

[0057] Als die Vernetzung initiiierende und/oder fördernde Substanzen im Falle einer UV-Vernetzung der Haftklebemasse werden den Blockcopolymeren UV-Photoinitiatoren zugesetzt. Nützliche Photoinitiatoren, welche sehr gut zu verwenden sind, sind Benzoinether, wie z. B. Benzoinmethylether und Benzoinisopropylether, substituierte Acetophenone, wie z. B. 2,2-Diethoxy-2-phenyl-1-phenylethanon, 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethanon, Dimethoxyhydroxyacetophenon, substituierte alpha-Ketole, wie z. B. 2-Methoxy-2-hydroxy-propiofenon, aromatische Sulfonylchloride, wie z. B. 2-Naphthyl-sulfonylchlorid, sowie photoaktive Oxime, wie z. B. 1-Phenyl-1,2-propandion-2-(O-ethoxycarbonyl)-oxim.

[0058] Eine Weiterentwicklung, die das erfinderische Verfahren besonders günstig für die Herstellung von beispielsweise Klebebändern macht, zeichnet sich dadurch aus, daß die (gegebenenfalls abgemischte) Haftklebemasse aus der Schmelze heraus weiterverarbeitet wird, wobei sie insbesondere auf einen Träger aufgetragen wird.

[0059] Als Trägermaterial haben sich hierbei die dem Fachmann geläufigen und üblichen Materialien bewährt, wie beispielsweise Folien (Polyester, PET, PE, PP, BOPP, PVC), Vliese, Schäume, Gewebe und Gewebefolien sowie Trennpapier (Glassine, HDPE, LDPE).

[0060] Im Anschluß an die Herstellung und die Weiterverarbeitung erfolgt vorteilhaft eine Vernetzung der Haftklebemasse. Die Vernetzung erfolgt bevorzugt durch kurzzeitige UV-Bestrahlung in einem Wellenlängenbereich von etwa 200 bis 400 nm mit handelsüblichen Quecksilber-Hochdruck- oder -Mitteldruck-Lampen mit einer Leistung von z. B. 80 bis 240 W/cm, durch thermische Energie in einem Temperaturbereich zwischen etwa 70 und 140°C oder durch ionisierende Strahlung, wie beispielsweise Elektronenstrahlhärtung.

[0061] Für die UV-Vernetzung kann es angebracht sein, die Strahlerleistung der Bahngeschwindigkeit anzupassen oder die Bahn bei langsamer Fahrt teilweise abzuschatten, um ihre thermische Belastung zu verringern. Die Bestrahlungszeit richtet sich nach Bauart und Leistung der jeweiligen Strahler.

[0062] Dementsprechend betrifft die Erfindung schließlich die Verwendung einer wie im vorstehenden beschriebenen Haftklebemasse für ein ein- oder doppelseitig mit der Haftklebemasse ausgerüstetes Klebeband, insbesondere für ein Klebeband für Verklebungen auf unpolaren Oberflächen, wobei das Klebeband bevorzugt derart hergestellt ist, daß die Haftklebemasse aus der Schmelze heraus auf einen Träger aufgetragen wird.

Beispiele

[0063] Die Erfindung soll im folgenden durch einige Beispiele näher erläutert werden, ohne sich hierdurch unnötig beschränken zu wollen.

Eingesetzte kommerziell erhältliche Chemikalien

Substanz	Hersteller	Chemische Zusammensetzung
Vazo 67	DuPont	2,2'-Azo-bis(2-ethylpropionsäurenitril)
Regalite R91	Hercules	vollhydriertes Kohlenwasserstoffharz, $M_n = 500$ g/mol, Polydispersität 1,4 Erweichungsbereich 85 – 91 °C

Testmethoden

Scherfestigkeit (Test TA1, TA2)

[0064] Ein 13 mm breiter Streifen des Klebebandes wurde auf eine glatte und gereinigte Stahloberfläche aufgebracht. Die Auftragsfläche betrug 20 mm × 13 mm (Länge × Breite). Anschließend wurde wie folgt vorgegangen:

Test TA1

[0065] Bei Raumtemperatur wurde ein 1 kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt und die Zeit bis zum Abfallen des Gewichtes gemessen.

Test TA2

[0066] Bei 70°C wurde ein 1 kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt und die Zeit bis zum Abfallen des Gewichtes gemessen.

[0067] Die gemessenen Scherstandzeiten sind jeweils in Minuten angegeben und entsprechen dem Mittelwert aus drei Messungen.

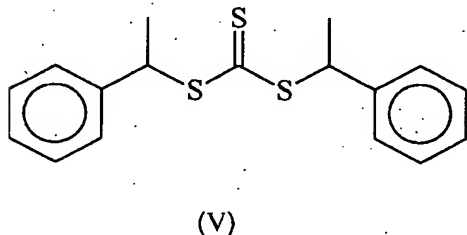
180° Klebekrafttest (Test TB1, TB2)

[0068] Ein 20 mm breiter Streifen einer auf einer Polyester als Schicht aufgetragenen Acrylathafklebemasse wurde auf PE-Platten (TB1) oder PP-Platten (TB2) aufgebracht. Der Haftklebestreifen wurde zweimal mit einem 2 kg Gewicht auf das Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde anschließend sofort mit 300 mm/min und im 180°-Winkel vom Substrat abgezogen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter klimatisierten Bedingungen durchgeführt.

[0069] Die Messergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen.

Herstellung des Trithiocarbonats

[0070] Als Regler wurde folgendes Trithiocarbonat (V) gemäß Macromolecules 2000, 33, 243–245 und Synth. Commun. 1988, 18, 1531–1536 hergestellt.



Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (VI)

- 5 [0071] In einem 500 ml Schlenkgefäß wurden 400 ml Styrol und 3,47 g des Trithiocarbonates (V) (0,01172 mol) eingefüllt, das Gefäß dreimal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 120°C hochgeheizt und unter Rühren 30 h polymerisiert. Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Polymer in 1000 ml Dichlormethan gelöst und dann in 7,5 l Methanol unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert. ($M_n = 23.500$, $M_w/M_n = 1,32$).

Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (VII)

- 10 [0072] In einem 750 ml Schlenkgefäß wurden 500 ml Styrol und 3,47 g des Trithiocarbonates (V) (0,01172 mol) eingefüllt, das Gefäß dreimal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 120°C hochgeheizt und unter Rühren 48 h polymerisiert. Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Polymer in 1000 ml Dichlormethan gelöst und dann in 7,5 l Methanol unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert. ($M_n = 29.100$ g/mol, $M_w/M_n = 1,26$).

Beispiel 1

- 20 [0073] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (VI), 400 g 2-Ethylhexylacrylat, 45 g Kraton Liquid L-1253™ (Fa. Shell), 4 g Acrylsäure und 0.12 g Vazo 67™ (Fa. DuPont) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 70°C hochgeheizt. Nach 4 h wurden mit 200 g Aceton/Siedegrenzenbenzin (1 : 2) verdünnt, nach 5 h mit 25 0.12 g Vazo 67™ nachinitiiert und nach 24 h die Polymerisation abgebrochen.
- [0074] Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer auf 40% durch Aceton/Siedegrenzenbenzin (1 : 2) verdünnt und dann mit 10 Gewichtsanteilen Regalite R91™ (Fa. Hercules) bezogen auf den Polymeranteil abgemischt. Das Acrylatblockcopolymer wird in einem Vakuum/Trockenschrank vom Lösungsmittelgemisch befreit und anschließend aus der Schmelze über eine Breitschlitzdüse auf eine mit Saran geprimerten 23 µm dicken PET-Träger mit 50 g/m² Masseauftrag beschichtet. Anschließend wurde nach den Testmethoden TA1, TA2 und TB1, TB2 ausgetestet.

Beispiel 2

- 35 [0075] Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen. Das Acrylatblockcopolymer wurde mit 20 Gewichtsanteilen Regalite R91™ (Fa. Hercules) bezogen auf den Polymeranteil abgemischt. Nach der Beschichtung aus der Schmelze wurde nach den Testmethoden TA1, TA2 und TB1, TB2 ausgetestet.

Beispiel 3

- 40 [0076] Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen. Das Acrylatblockcopolymer wurde mit 30 Gewichtsanteilen Regalite R91™ (Fa. Hercules) bezogen auf den Polymeranteil abgemischt. Nach der Beschichtung aus der Schmelze wurde nach den Testmethoden TA1, TA2 und TB1, TB2 ausgetestet.

Beispiel 4

- 45 [0077] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (VII), 340 g n-Butylacrylat, 4 g Acrylsäure, 44 g Kraton Liquid L-1253™ (Fa. Shell) und 0.12 g Azobisisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60°C hochgeheizt, nach 2 h mit 0.12 g Vazo 67™ (Fa. DuPont) nachinitiiert, nach 6 h mit 150 g Aceton/Siedegrenzenbenzin (1 : 2) verdünnt und die Polymerisation nach 24 h abgebrochen.
- 50 [0078] Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Acrylatblockcopolymer auf 40% durch Aceton/Siedegrenzenbenzin (1 : 2) verdünnt und dann mit 10 Gewichtsanteilen Regalite R91™ (Fa. Hercules) bezogen auf den Polymeranteil abgemischt. Das Acrylatblockcopolymer wird in einem Vakuum/Trockenschrank vom Lösungsmittelgemisch befreit und anschließend aus der Schmelze über eine Breitschlitzdüse auf eine mit Saran geprimerten 23 µm dicken PET-Träger mit 55 50 g/m² Masseauftrag beschichtet. Anschließend wurde nach den Testmethoden TA1, TA2 und TB1, TB2 ausgetestet.

Beispiel 5

- 60 [0079] Es wurde analog Beispiel 4 vorgegangen. Das Acrylatblockcopolymer wurde mit 30 Gewichtsanteilen Regalite R91™ (Fa. Hercules) bezogen auf den Polymeranteil abgemischt. Nach der Beschichtung aus der Schmelze wurde nach den Testmethoden TA1, TA2 und TB1, TB2 ausgetestet.

Beispiel 6

- 65 [0080] In einem konventionellen radikalischen Polymerisationsreaktor wurden 1.6 g Trithiocarbonat (V), 400 g 2-Ethylhexylacrylat, 40 g Kraton Liquid L-1253™ (Fa. Shell), 100 g Aceton und 200 g Siedegrenzenbenzin 60/95 eingefüllt, das Gefäß dreimal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 80°C hochgeheizt und 0.2 g Vazo 67™ (Fa. DuPont) hinzugegeben. Nach 4 h wurde wiederum 0.2 g Vazo 67™ (Fa. DuPont)

hinzugegeben und nach 6 h mit 100 g Siedegrenzenbenzin 60/95 verdünnt. Die Polymerisation wurde nach 48 h abgebrochen, auf RT abgekühlt und das Polymer vom Lösemittel im Vakuumtrockenschrank befreit. Anschließend wurde das Polymer in 200 g Xylol und 80 g Styrol gelöst, wiederum in einen Polymerisationsreaktor überführt, auf 120°C hochgeheizt und 0.2 g Vazo 67™ (Fa. DuPont) hinzugegeben. Nach 6 h wurden wiederum 0.2 g Vazo 67™ (Fa. DuPont) hinzugegeben. Die Polymerisation wurde nach 48 h durch Abkühlen auf RT abgebrochen. Das Blockcopolymer wurde anschließend mit 10 Gewichtsanteilen Regalite R91™ (Fa. Hercules) bezogen auf den Polymeranteil abgemischt, in einem Vakuum/Trockenschrank vom Lösungsmittel befreit und anschließend aus der Schmelze über eine Breitschlitzdüse auf eine mit Saran geprimerten 23 µm dicken PET-Träger mit 50 g/m² Masseauftrag beschichtet. Anschließend wurde nach den Testmethoden TA1, TA2 und TB1, TB2 ausgetestet.

Resultate

[0081] In der folgenden Tabelle sind die klebtechnischen Eigenschaften dieser Massen aufgelistet.

Beispiel	SSZ RT /TA1	SSZ 70 °C /TA2	KK auf PE / TB1	KK auf PP /TB2
1	+10000	164	4.5	4.8
2	+10000	102	5.4	6.0
3	+10000	85	7.6	7.9
4	+10000	178	5.1	5.6
5	+10000	79	7.0	7.5
6	+2570	47	4.0	4.6

SSZ: Scherstandzeiten in min.

KK: Klebkraft in N/cm

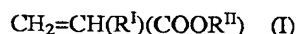
[0082] Die Beispiele 1 bis 3 belegen, daß die erfindungsgemäßen Polystyrolendblock-funktionalisierten Polyacrylate mit unpolaren Seitenketten in Kombination mit dem Harz Regalite R91™ (Fa. Hercules) eine sehr gute Klebkraft auf unpolaren Oberflächen aufweisen. Je höher der Harzanteil, desto höher ist auch die Klebkraft auf PE und PP. Mit 30% Harz werden Klebkräfte größer 7 N/cm realisiert.

[0083] Ferner wird durch die Blockdomänenbildung des Polystyrols keine Vernetzung mehr benötigt. Die Muster sind bei Raumtemperatur sehr scherfest und weisen somit eine sehr gute Kohäsion auf. Ferner sind die Haftklebmassen sehr klar und transparent, obwohl Regalite R91™ ein sehr unpolares Harz ist und üblicherweise nicht verträglich mit Polyacrylaten ist. Beispiel 6 stellt ein invers aufgebautes Blockcopolymer der Struktur P(A)-P(B)-P(A). Auch diese Blockcopolymere sind über das Verfahren zugänglich und lassen sich ohne zusätzliche Vernetzung als klebestarke Haftklebmassen einsetzen.

Patentansprüche

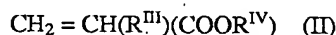
1. Haftklebmasse auf Basis von Blockcopolymeren, wobei die Blockcopolymere mindestens eine Einheit aus drei aufeinanderfolgenden Polymerblöcken aufweisen, bei denen die drei aufeinanderfolgenden Polymerblöcke in abwechselnder Folge aus der Gruppe der Polymerblöcke P(A) und P(B) gewählt werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß

- P(A) einen Homo- oder Copolymerblock repräsentiert, erhältlich aus einer Komponente A, welche aus zumindest zwei Monomeren A1, A2 besteht, wobei der Polymerblock P(A) eine Erweichungstemperatur von -80°C bis 0°C aufweist,
- zumindest eines (A1) der Monomere der Komponente A ein Acrylsäure- oder Methacrylsäurederivat der allgemeinen Formel



darstellt, wobei R^I=H oder CH₃ und R^{II} ein aliphatischer linearer, verzweigter oder cyclischer, unsubstituierter oder substituierter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,

- zumindest ein weiteres (A2) der Monomere der Komponente A ein acryliertes Makromonomer entsprechend der allgemeinen Formel



darstellt, wobei R^{III}=H oder CH₃ und R^{IV} ein aliphatischer linearer, verzweigter oder cyclischer, unsubstituierter oder substituierter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit mehr als 30 Kohlenstoffatomen ist, und wobei das mittlere Molekulargewicht M_N des zumindest einen Makromonomers zwischen 492 g/mol und 30.000 g/mol liegt,

- P(B) einen Homo- oder Copolymerblock repräsentiert, erhältlich aus einer Komponente B, welche aus zumindest einem Monomer B1 besteht, wobei der Polymerblock P(B) eine Erweichungstemperatur von 20°C bis

175°C aufweist,

– die Polymerblöcke P(A) nicht homogen mischbar mit den Polymerblöcken P(B) sind.

2. Haftklebmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomer A3 für die Komponente A zusätzlich zumindest eine Vinylverbindung mit funktionellen Gruppen eingesetzt wird.

3. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A sich wie folgt zusammensetzt:

– 35 bis 97 Gew.-% Acrylsäure- und/oder Methacrylsäurederivate entsprechend Monomer A1,

– 3 bis 40 Gew.-% Makromonomere entsprechend Monomer A2,

– 0 bis 25 Gew.-% Vinylverbindungen entsprechend Monomer A3.

4. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im Sinne des Monomers A1 als Rest R^{II} ein (wie gearteter) Alkylrest mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen gewählt wird.

5. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im Sinne des Monomers A2 hydrierte Ethylen/Propylen-Makromonomere und/oder hydrierte Ethylen/Butylen-Makromonomere eingesetzt werden, welche eine Erweichungstemperatur von nicht über 0°C besitzen und als Endgruppe eine Acrylat- oder Methacrylatfunktion tragen.

6. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest eines der Monomere der Komponente A derart gewählt wird, daß es eine oder mehrere funktionelle Gruppen aufweist, welche zu einer Vernetzungsreaktion für der Blockcopolymere genutzt werden können, besonders zu einer thermischen oder strahlenchemischen Vernetzung, ganz besonders zu einer Vernetzung, welche durch UV-Strahlen oder durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen hervorgerufen und/oder unterstützt wird.

7. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest eines der Monomere der Komponente A aus der Gruppe derjenige Acrylderivate gewählt wird, welche zumindest eine während einer radikalischen Polymerisation nicht reagierende Doppelbindung aufweist.

8. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das zumindest eine Monomer B1 derart gewählt wird, daß die Polymerblöcke P(B) in der Lage sind, eine Zwei-Phasen-Domänenstruktur mit den Copolymerblöcken P(A) auszubilden.

9. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Blockcopolymere ein mittleres Molekulargewicht M_N (Zahlenmittel) zwischen 5.000 und 600.000 g/mol, insbesondere zwischen 80.000 und 450.000 g/mol aufweisen.

10. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Polymerblöcke P(B) zwischen 10 und 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 15 und 40 Gew.-%, der gesamten Blockcopolymere liegt.

11. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bis zu 50 Gew.-%, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, Harze, und/oder daß Additive, insbesondere Vernetzer, Alterungsmittel, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Fettsäuren, Weichmacher, Keimbildner, Blähmittel, Beschleuniger und/oder Füllmittel, zugesetzt sind.

12. Verwendung einer Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche für ein ein- oder doppelseitig mit der Haftklebmasse ausgerüstetes Klebeband, insbesondere für ein Klebeband für Verklebungen auf unpolaren Oberflächen, wobei die Haftklebmasse – bevorzugt aus der Schmelze – als ein- oder doppelseitiger Film auf einen Träger aufgetragen ist.

13. Verfahren zur Herstellung einer Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch die Darstellung des Blockcopolymers durch eine Trithiocarbonat-kontrollierte radikalische Polymerisation.



US 20030013790A1

(19) **United States**(12) **Patent Application Publication**
Husemann et al.(10) **Pub. No.: US 2003/0013790 A1**
(43) **Pub. Date: Jan. 16, 2003**(54) **PRESSURE SENSITIVE ADHESIVE,
PARTICULARLY FOR APOLAR SURFACES**(76) Inventors: **Marc Husemann, Hamburg (DE);
Stephan Zollner, Hamburg (DE)**Correspondence Address:
**WILLIAM GERSTENZANG
NORRIS, MCLAUGHLIN & MARCUS, P.A.
220 EAST 42ND STREET, 30TH FLOOR
NEW YORK, NY 10017 (US)**(21) Appl. No.: **10/077,657**(22) Filed: **Feb. 15, 2002**(30) **Foreign Application Priority Data**

Jun. 20, 2001 (DE)..... 101 29 611.8

Publication Classification(51) Int. Cl.⁷ **C08L 31/00**(52) U.S. Cl. **524/313; 524/558**(57) **ABSTRACT**

A pressure sensitive adhesive based on block copolymers, said block copolymers having at least one unit composed of three successive polymer blocks, said three successive polymer blocks being chosen in alternation from the group of the polymer blocks P(A) and P(B), wherein

P(A) represents a homopolymer or copolymer block obtainable from a component A which is composed of at least two monomers A1, A2, the polymer block P(A) having a softening temperature of from -80° C. to 0° C.,

at least one (A1) of the monomers of component A is an acrylic or methacrylic acid derivative of the general formula



in which $\text{R}^{\text{I}}=\text{H}$ or CH_3 and R^{II} is an aliphatic, linear, branched or cyclic, unsubstituted or substituted, saturated or unsaturated, alkyl radical having from 1 to 20 carbon atoms,

at least one further (A2) of the monomers of component A is an acrylated macromonomer of the general formula



in which $\text{R}^{\text{III}}=\text{H}$ or CH_3 and R^{IV} is an aliphatic, linear, branched or cyclic, unsubstituted or substituted, saturated or unsaturated alkyl radical having more than 30 carbon atoms, and the average molecular weight M_n of said at least one macromonomer is between 492 g/mol and 30 000 g/mol,

P(B) represents a homopolymer or copolymer block obtainable from a component B which is composed of at least one monomer B1, the polymer block P(B) having a softening temperature of from 20° C. to 175° C., and the polymer blocks P(A) are not homogeneously miscible with the polymer blocks P(B).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PRESSURE SENSITIVE ADHESIVE, PARTICULARLY FOR APOLAR SURFACES

[0001] The invention relates to pressure sensitive adhesives based on block copolymers, said block copolymers comprising at least the unit P(A)-P(B)-P(A), composed of a middle polymer block P(B) and of two polymer blocks P(A) surrounding the middle polymer block P(B), or the unit P(B)-P(A)-P(B), composed of a middle polymer block P(A) and of two polymer blocks P(B) surrounding the middle polymer block P(A), to the use of such adhesives, and to a process for preparing them.

[0002] In industry, hotmelt processes operating with solventless coating technology are of growing importance in the preparation of pressure sensitive adhesives. In general, environmental regulations and increasing costs are forcing forward the development process of such adhesives. Besides SIS (styrene-isoprene-styrene copolymers) systems, acrylic polymers are increasingly being applied from the melt as a polymer film to backing materials. Moreover, for specialty applications, pressure sensitive adhesive tapes which feature very low outgassing are needed. This is something which can be ensured only by means of hotmelt processes, since conventional coatings applied from solution always still contain small fractions of residual solvent.

[0003] Additionally, there is a growing need for acrylic pressure sensitive adhesives on apolar surfaces. In industry, the use of plastics is on the increase, owing to the weight reduction they offer as compared with conventional metals, and, accordingly, more and more adhesive bonds are being formed on these substrates. Since the large number of their ester groups makes polyacrylates relatively polar, bond strength can be increased only by using resins of similar polarity. Although these resins exhibit good bond strength on polar surfaces such as steel, their bond strengths to apolar surfaces are merely moderate, which is inadequate for the majority of applications.

[0004] U.S. Pat. No. 4,418,120 A describes crosslinked pressure sensitive adhesives comprising rosin ester resins, which possess good bond strength to polypropylene. Owing to the unsaturated nature of the resin, however, the UV stability of these adhesives is poor. The bond strengths to the apolar surfaces as well are relatively low.

[0005] U.S. Pat. No. 4,726,982 A describes crosslinked pressure sensitive adhesives featuring high bond strength to inks and paints. The copolymers of acrylic esters and N-vinyl-2-pyrrolidone are blended with tackifiers such as poly(isobornyl methacrylate), pentaerythritol esters of rosins, and mixed aliphatic/aromatic resins.

[0006] Here again, relatively polar resins are used to increase the bond strength to apolar surfaces. The tackifiers mostly described, however, possess unsaturated compounds which, in the hotmelt process, can lead to instances of gelling; additionally, after bonding, the unsaturated compounds undergo aging or weathering under UV light and, accordingly, the adhesive properties suffer over a prolonged period of time.

[0007] In EP 0 707 604 A1, polyethylene/butylene macromonomers are used for copolymerization with acrylates. As a result, phases are formed which have a low glass transition temperature, which in turn allow the adhesives to flow on apolar surfaces and thus ensure high bond strengths

to PE and PP. A disadvantage is the poor conversion of the polymerization process described. Furthermore, the macromonomers are copolymerized randomly, and so no domains are able to form. Such domains would offer regions in which even very apolar resins would be soluble. With these pressure sensitive adhesive tapes, therefore, only a relatively low bond strength to apolar surfaces is attained.

[0008] Furthermore, the polyacrylates described are very difficult to process as hotmelts because the high residual monomer fractions impact negatively on the concentration process, and migration within the pressure sensitive adhesive tape can have an adverse effect on the long-term adhesive properties.

[0009] In contrast, styrene-isoprene-styrene (SIS) block copolymers are widespread as elastomers for hotmelt-processable pressure sensitive adhesives [preparation processes: U.S. Pat. No. 3,468,972 A; U.S. Pat. No. 3,595,941 A; use in pressure sensitive adhesives: U.S. Pat. No. 3,239,478 A;

[0010] U.S. Pat. No. 3,935,338 A] with high bond strength to apolar surfaces. Their effective processability is achieved by means of a relatively low molecular weight and by means of a specific morphology [EP 0 451 920 B1]. These pressure sensitive adhesives can be crosslinked very effectively with UV light in the presence of photoinitiators or with electron beams, since the middle blocks contain a large number of double bonds.

[0011] Nevertheless, these elastomers are not without their disadvantages, such as, for example, severe aging under UV light (i.e., in daylight too) and in an oxygen/ozone atmosphere. Another very unfavorable property for application is the relatively low thermal shear strength. These pressure sensitive adhesives, accordingly, are unsuited to relatively long-term, outdoor bonding applications and to applications within relatively high temperature ranges. Moreover, owing to the formation of domains of the hard polystyrene end blocks, effective flow on apolar surfaces is prevented. The same applies to other block copolymers which possess a middle block containing at least one double bond [U.S. Pat. No. 5,851,664 A].

[0012] A solution to the aging problems, the hotmelt processability, the high cohesion, and the efficient radiation-chemical crosslinking is offered by the combination of SIS polymers and polyacrylates.

[0013] U.S. Pat. No. 5,314,962 A describes A-B-A block copolymers as elastomers for adhesives, which possess A domain formation as their cohesion-forming feature. As a result of the selection of the comonomers used, however, only low bond strengths can be realized on apolar surfaces. Additionally, these polymers are not compatible with highly apolar resins.

[0014] EP 0 921 170 A1 describes A-B-A block copolymers which have been modified with additions of resin. Here again, owing to the selection of the comonomers and added resins, only poor bond strengths can be realized on apolar surfaces.

[0015] EP 0 408 429 A1 and EP 0 408 420 A1 described A-B-A block copolymers which, however, were synthesized by living anionic polymerization. Because of the absence of an acrylic acid fraction, however, these polymers are

THIS PAGE BLANK (USPTO)

unsuited to use as pressure sensitive adhesives, since the internal cohesion of the middle block is too low and an at least lower fraction of polar monomers is required for bonds to steel. Because of the anionic polymerization, it is not possible to use acrylic acid comonomers or other hydroxyl-functionalized acrylate comonomers, such as hydroxyethyl acrylate, for example.

[0016] In U.S. Pat. No. 5,166,274 A, this deficiency is compensated by hydrolyzing block copolymers of tert-butyl methacrylate in order to liberate the carboxylic acid function. On the industrial scale, however, this method cannot be applied to pressure sensitive adhesives, since the hydrolysis step is very costly and time consuming.

[0017] In U.S. Pat. No. 6,069,205 A1, diblock and triblock copolymers are prepared by an atom transfer polymerization and utilized for adhesives. This method is also unsuitable for preparing pressure sensitive adhesives, since it uses relatively high catalytic amounts of heavy metal compounds which would have to be removed, in a cumbersome operation, by extraction processes.

[0018] EP 1 008 640 A1 describes styrene block copolymers comprising an acrylate middle block composed, however, of the common C₂ to C₁₄ alkylacrylates. Because of the restriction of the comonomers and, associated therewith, the restriction of the resins which can be used, only low bond strengths to apolar substrates are achievable with these polymers. Moreover, metal salts are used to prepare these polymers too (in analogy to U.S. Pat. No. 6,069,205 A), which would have to be removed, again a cumbersome operation, for pressure sensitive adhesive tape applications.

[0019] It is an object of the invention to provide improved pressure sensitive adhesives based on polyacrylate which do not have the disadvantages of the prior art, or in which said advantages are reduced, and which, therefore, exhibit good cohesion even in the uncrosslinked state and possess very high bond strengths to apolar surfaces. Further desirable qualities are minimal change on aging, and suitability particularly for processing by the hotmelt process and for use as a hotmelt adhesive.

[0020] This object is achieved by the pressure sensitive adhesives of the invention as specified in the main claim. The subclaims relate to improved embodiments of these pressure sensitive adhesives, to a process for preparing them, and to their use.

[0021] The invention accordingly provides a pressure sensitive adhesive based on block copolymers, said block copolymers having at least one unit composed of three successive polymer blocks, said three successive polymer blocks being chosen in alternation from the group of the polymer blocks P(A) and P(B), wherein

[0022] P(A) represents a homopolymer or copolymer block obtainable from a component A which is composed of at least two monomers A1, A2, the polymer block P(A) having a softening temperature of from -80° C. to 0° C.,

[0023] at least one (A1) of the monomers of component A is an acrylic or methacrylic acid derivative of the general formula



[0024] in which R^I=H or CH₃ and R^{II} is in particular a branched or unbranched, cyclic, saturated or unsaturated, substituted or unsubstituted alkyl radical having from 1 to 20, with particular preference from 4 to 14, carbon atoms,

[0025] at least one further (A2) of the monomers of component A is an acrylated macromonomer of the general formula



[0026] in which R^{III}=H or CH₃ and R^{IV} is an aliphatic, linear or branched or cyclic, unsubstituted or substituted alkyl radical having more than 30 carbon atoms, the average molecular weight M_n (numerical average) of said at least one macromonomer being between 492 g/mol (30 carbon atoms) and 30 000 g/mol,

[0027] P(B) represents a homopolymer or copolymer block obtainable from a component B which is composed of at least one monomer B1, the polymer block P(B) having a softening temperature of from 20° C. to 175° C., and

[0028] the polymer blocks P(A) are not homogeneously miscible with the polymer blocks P(B).

[0029] Accordingly, the block copolymers of the inventive pressure sensitive adhesive comprise at least the unit P(B)-P(A)-P(B) composed of a middle polymer block P(A) and of two polymer blocks P(B) enclosing the middle polymer block P(A), and/or the structural unit which is inverse to this, i.e., at least the unit P(A)-P(B)-P(A) composed of a middle polymer block P(B) and of two polymer blocks P(A) enclosing the middle polymer block P(B), subject to the above-described provisos for the polymer blocks P(A) and P(B).

[0030] The block copolymers for the pressure sensitive adhesive of the invention can be prepared and used to advantage in a very wide variety of structures. Explicitly, reference may be made to linear or branched chains of the polymer blocks P(A) and P(B), corresponding for example to a general structure [P(A)-P(B)]_n, to star polymers of P(A) and P(B), corresponding for example to the general structures [[P(A)-P(B)]_n]_mX or [[P(B)-P(A)]_n]_mX or [[P(A)-P(B)]_n]_mX[P(A)-P(B)]_pq, or to the general structures [[P(A)-P(B)]_n]_mXL_p or [[P(B)-P(A)]_n]_mXL_p, in which L here can denote different radicals. The enumeration of these structures is intended only by way of example, without representing any limitation. The structures also embrace all of the "asymmetric" structures in which all of the polymer blocks P(A) and P(B) meet per se the definitions set out above, but in which the indices n, m, p and q imply only the multiple occurrence of the individual units but not their chemical or structural identity. L can with preference be radicals which, for example, represent poly(meth)acrylates but which do not inherently have a block structure. Also included here are homopolymers of the components A or B.

[0031] In one advantageous further development of the invention, at least one vinyl compound containing functional groups is used additionally as monomer A3 for component A.

[0032] One particularly advantageous embodiment of the invention features the following composition of component A:

[0033] from 35 to 97% by weight acrylic acid and/or methacrylic acid derivatives corresponding to monomer A1,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[0034] from 3 to 40% by weight macromonomers corresponding to monomer A2,

[0035] from 0 to 25% by weight vinyl compounds corresponding to monomer A3.

[0036] In a very advantageous procedure, the monomers chosen for component A are acrylic and/or vinyl monomers which lower the glass transition temperature of the block P(A)—alone or in combination with further monomers for component A—to below 0° C.

[0037] As monomers A1 it is preferred to use one or more compounds described by the general formula (I) in which $R^I=H$ or CH_3 and the radical R^{II} is chosen from the group consisting of aliphatic linear, branched or cyclic, substituted or unsubstituted, saturated or unsaturated alkyl radicals having from 4 to 14, preferably from 4 to 9, carbon atoms.

[0038] Preferred examples of monomers A1 are n-butyl acrylate, n-pentyl acrylate, n-hexyl acrylate, n-heptyl acrylate, n-octyl acrylate, n-nonyl acrylate and their branched isomers, such as 2-ethylhexyl acrylate, for example. Furthermore, the methacrylates corresponding to the abovementioned acrylates are among preferred examples of the monomers A1. Compounds which lend themselves outstandingly to use as monomers A1 are, additionally, isobutyl acrylate, isooctyl acrylate, and isobornyl acrylate.

[0039] For the monomer A2 it is preferred to use hydrogenated ethylene/propylene macromonomers and/or hydrogenated ethylene/butylene macromonomers which possess a softening temperature of not more than 0° C. and carry an acrylate or methacrylate function as end group. One very preferred example used is Kraton L-1253™ (Shell AG). Kraton Liquid L-1253™ (Shell AG) is a macromonomer having a molecular weight of 4000 g/mol, is methacrylate functionalized, and possesses a saturated poly(ethylene/butylene) unit as aliphatic side chain.

[0040] In a procedure which is very advantageous in the sense of the invention, the macromonomers used comprise aliphatic acrylates, such as triacontanyl acrylate, and also higher homologs.

[0041] Vinyl compound monomers A3 are all monomers containing a vinylogous double bond capable of polymerization, especially those in which this double bond is activated for polymerization by functional groups. In this sense it is also possible to classify (meth)acrylates within the group of the vinyl monomers.

[0042] In one very advantageous embodiment of the invention, at least one of the monomers of component A, especially at least one of the monomers A3, is chosen such that it contains one or more functional groups which can be used for a crosslinking reaction of the block copolymers, especially for a thermal or radiation-chemical crosslinking, and, very particularly, for a crosslinking which is induced and/or assisted by UV radiation or by irradiation with electron beams.

[0043] With particular advantage, these can be (meth)acrylic derivatives containing unsaturated alkyl radicals in the radical R^{VI} , of the general formula



[0044] in which $R^V=H$ or CH_3 . Preferred for R^{VI} are alkyl radicals having from 3 to 14 carbon atoms which contain at

least one C-C double bond. For acrylates modified with double bonds, allyl acrylate and acrylated cinnamates are particularly advantageous.

[0045] In one advantageous variant of the pressure sensitive adhesive of the invention, it is also possible to use acrylic monomers of the general formula (III) in which the group $-OR^{VI}$ represents another functional group for crosslinking of the adhesive or comprises two or more further and/or different functional groups for crosslinking of the adhesive. Moreover, it is also possible, very advantageously, to use as monomers A3 vinyl compounds having further double bonds which do not react during the (radical) polymerization. Particularly preferred examples are isoprene and butadiene.

[0046] Preferred examples of monomers A3 further include vinyl acetate, acrylamides, photoinitiators functionalized with at least one double bond, tetrahydrofuryl acrylate, hydroxy-functionalized (meth)acrylates, carboxyl-functionalized (meth)acrylates, amine- or amide-functionalized (meth)acrylates, and also vinyl esters, vinyl ethers, vinyl halides, vinylidene halides, vinyl compounds containing aromatic ring systems and heterocyclic systems in α position, especially vinyl acetate, vinylformamide, vinylpyridine, ethyl vinyl ether, vinyl chloride, vinylidene chloride, and acrylonitrile.

[0047] As monomers A3 it is also possible to use, with advantage, hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl acrylate, hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl ethacrylate, acrylic acid, methacrylic acid, allyl alcohol, maleic anhydride, itaconic anhydride, itaconic acid, benzoin acrylate, acrylated benzophenone, acrylamide, and glyceridyl methacrylate.

[0048] In another very advantageous embodiment of the inventive pressure sensitive adhesive, functional groups capable of crosslinking are introduced which are capable of a crosslinking reaction under the effect of thermal energy. Greatly preferred in this context are hydroxyl, carboxyl, epoxy, amide, isocyanato or amino groups.

[0049] Said at least one monomer B1 is preferably chosen such that the polymer blocks P(B) are capable of forming a two-phase domain structure with the copolymer blocks P(A). Advantageous examples used as monomers for component B are vinylaromatics, methyl methacrylates, cyclohexyl methacrylates, and isobornyl methacrylates. Particularly preferred examples are methyl methacrylate and styrene.

[0050] It has been found particularly advantageous for the invention if the block copolymers have an average molecular weight M_n (numerical average) of between 5 000 and 600 000 g/mol, in particular between 80 000 and 450 000 g/mol.

[0051] The fraction of the polymer blocks P(B) is preferably between 10 and 60% by weight, in particular between 15 and 40% by weight, of the overall block copolymers.

[0052] The invention additionally provides a process for preparing the inventive pressure sensitive adhesive, in which the block copolymer is prepared by a trithiocarbonate-controlled radical polymerization.

[0053] For preparing the block copolymers used for the pressure sensitive adhesives of the invention, it is also possible in principle, however, to use any polymerization

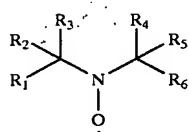
THIS PAGE BLANK (USPTO)

which proceeds in accordance with a controlled-growth radical mechanism, such as, for example, ATRP (atom-transfer radical polymerization) or nitroxide/TEMPO controlled polymerization or, more preferably, the RAFT process (rapid addition-fragmentation chain transfer).

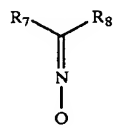
[0054] The polymerization can be conducted in the presence of an organic solvent or in the presence of water, or in mixtures of organic solvents and/or water, or else without solvent. It is preferred to use as little solvent as possible. Depending on conversion and temperature, the polymerization time is between 6 and 72 hours.

[0055] In the case of solution polymerization, the solvents used are preferably esters of saturated carboxylic acids (such as ethyl acetate), aliphatic hydrocarbons (such as n-hexane or n-heptane), ketones (such as acetone or methyl ethyl ketone), special boiling point spirit, aromatic solvents such as toluene or xylene, or mixtures of these solvents. For polymerization in aqueous media or in mixtures of organic and aqueous solvents, it is preferred to add emulsifiers and stabilizers for the polymerization. Polymerization initiators used are customary radical-forming compounds such as, for example, peroxides, azo compounds, and peroxosulfates. Initiator mixtures are also outstandingly suitable.

[0056] For the purpose of radical stabilization, nitroxides of type (IVa) or (IVb) are used:



(IVa)



(IVb)

[0057] in which R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, and R₈ independently of one another denote the following compounds or atoms:

[0058] i) halides, such as chlorine, bromine or iodine

[0059] ii) linear, branched, cyclic, and heterocyclic hydrocarbons having from 1 to 20 carbon atoms, which can be saturated, unsaturated, and aromatic,

[0060] iii) esters —COOR₉, alkoxides —OR₁₀ and/or phosphonates —PO(OR₁₁)₂, in which R₉, R₁₀ and R₁₁ are radicals from group ii).

[0061] The compounds (IVa) or (IVb) may also be attached to polymer chains of any kind and can therefore be used for constructing the block copolymers, as macroradicals or macroregulators.

[0062] As controlled regulators for the polymerization it is more preferred to use compounds of the following types:

[0063] 2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL), 3-carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl-4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-hy-

droxylimine-PROXYL, 3-aminomethyl-PROXYL, 3-methoxy-PROXYL, 3-*t*-butyl-PROXYL, 3,4-di-*t*-butyl-PROXYL

[0064] 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO), 4-benzoyloxy-TEMPO, 4-methoxy-TEMPO, 4-chloro-TEMPO, 4-hydroxy-TEMPO, 4-oxo-TEMPO, 4-amino-TEMPO, 2,2,6,6-tetraethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6-trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxy

[0065] N-*tert*-butyl 1-phenyl-2-methylpropyl nitroxide

[0066] N-*tert*-butyl 1-(2-naphthyl)-2-methylpropyl nitroxide

[0067] N-*tert*-butyl 1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl nitroxide

[0068] N-*tert*-butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethylpropyl nitroxide

[0069] N-(1-phenyl-2-methylpropyl) 1-diethylphosphono-1-methylethyl nitroxide

[0070] di-*t*-butyl nitroxide

[0071] diphenyl nitroxide

[0072] *t*-butyl *t*-amyl nitroxide.

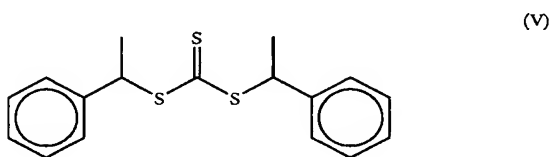
[0073] As a further controlled polymerization method, use is made of atom transfer radical polymerization (ATRP), in which preferably monofunctional or difunctional secondary or tertiary halides are used as initiators and the halide(s) is (are) abstracted using complexes of Cu, Ni, Fe, Pd, Pt, Ru, Os, Rh, Co, Ir, Cu, Ag or Au [EP 0 824 111 A1; EP 0 826 698 A1; EP 0 824 110 A1; EP 0 841 346 A1; EP 0 850 957 A1]. The various possibilities of ATRP are described further in the documents U.S. Pat. No. 5,945,491 A, U.S. Pat. No. 5,854,364 A, and U.S. Pat. No. 5,789,487 A.

[0074] The P(B)-P(A)-P(B) block copolymer can also be prepared by anionic polymerization. In this case the reaction medium used preferably comprises inert solvents, such as aliphatic and cycloaliphatic hydrocarbons, or else aromatic hydrocarbons, for example. The living polymer is generally represented by the structure P(B)-M, in which M is a metal from Group I of the Periodic Table, such as lithium, sodium or potassium, for example. The molecular weight of the polymer is determined by the ratio of initiator to monomer. In order to construct the block structure, the monomers for block P(A) are added, after which the monomer(s) for block P(B) is (are) added in order to prepare the polymer block P(B)-P(A)-P(B). Alternatively, P(B)-P(A)-M can be coupled by a suitable difunctional compound. In this way, star block copolymers [P(B)-P(A)]_nX are also obtainable. Examples of suitable polymerization initiators include *n*-propyllithium, *n*-butyllithium, 2-naphthyllithium, cyclohexyllithium and octyllithium, without wishing this enumeration to constitute any unnecessary restriction.

[0075] Furthermore, it is also possible to use difunctional initiators, such as 1,1,4,4-tetraphenyl-1,4-dilithiobutane or 1,1,4,4-tetraphenyl-1,4-dilithioisobutane. Coinitiators can also be used. Examples of suitable coinitiators include lithium halides, alkali metal alkoxides, and alkylaluminum compounds.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[0076] As a very preferred variant, the RAFT process (reversible addition-fragmentation chain transfer) is carried out. The process is described in detail in the documents WO 98/01478 A1 and WO 99/31144 A1. Suitable with particular advantage for preparing block copolymers are trithiocarbonates [Macromolecules 2000, 33, 243-245], in which case, in a first step, monomers for the end blocks B are polymerized and, in a second step, the middle block A is polymerized. Following the polymerization of the end blocks, the reaction can be terminated and reinitiated. It is also possible to carry out polymerization sequentially without interrupting the reaction. In one very advantageous variant, the trithiocarbonate (V) is used for the polymerization:



[0077] In the process for preparing the pressure sensitive adhesives of the invention, the solvent is removed under reduced pressure preferably in a concentrative extruder. This is done using, for example, single-screw or twin-screw extruders which distill off the solvent preferentially. Twin-screw extruders may be operated with advantage in corotating or counterrotating mode.

[0078] For its advantageous further development, up to 50% by weight, in particular from 20 to 40% by weight, of resins are added to the pressure sensitive adhesive of the invention. Examples of resins used include terpene resins, terpene-phenolic resins, C_5 and/or C_9 hydrocarbon resins, pinene resins, indene resins and/or rosins, alone or in combination with one another. In principle it is possible to use any resins which are compatible with the corresponding polyacrylate middle block P(A); in particular, mention may be made of all aliphatic, aromatic and alkylaromatic hydrocarbon resins, hydrocarbon resins based on pure monomers, hydrogenated hydrocarbon resins, functional hydrocarbon resins, and natural resins.

[0079] In a preferred procedure it is further possible to add additives, particularly crosslinkers, aging inhibitors, light stabilizers, ozone protectants, fatty acids, plasticizers, nucleators, expandants, accelerators and/or fillers (for example, carbon black, TiO_2 , solid or hollow beads of glass or other materials).

[0080] Suitable crosslinkers for chemical crosslinking that are compatible with the pressure sensitive adhesive include, preferably, metal chelates, polyfunctional isocyanates, polyfunctional amines or polyfunctional alcohols. Furthermore, among others it is also possible to use polyfunctional acrylates with advantage as crosslinkers for a crosslinking induced or promoted by actinic radiation.

[0081] In the case of UV crosslinking of the pressure sensitive adhesive, UV photoinitiators are added to the block copolymers as substances which promote and/or initiate crosslinking. Useful photoinitiators whose use is very favorable include benzoin ethers, such as benzoin methyl ether and benzoin isopropyl ether, for example, substituted

acetophenones, such as 2,2-diethoxy-2-phenyl-1-phenylethanone, 2,2-dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethanone, dimethoxyhydroxyacetophenone, for example, substituted alpha-ketols, such as 2-methoxy-2-hydroxy-propiophenone, for example, aromatic sulfonyl chlorides, such as 2-naphthylsulfonyl chloride, for example, and photoactive oximes, such as 1-phenyl-1,2-propanedione 2-(O-ethoxycarbonyl)oxime, for example.

[0082] A further development which makes the inventive process particularly advantageous for the preparation of, for example, adhesive tapes is notable for the further processing of the (blended or unblended) pressure sensitive adhesive from the melt, in which case it is applied in particular to a backing.

[0083] Suitable backing materials in this context include those materials which are customary and familiar to the skilled worker, such as, for example, films (polyester, PET, PE, PP, BOPP, PVC), webs, foams, wovens and scrimmed films, and also release paper (glassine, HDPE, LDPE).

[0084] Subsequent to preparation and further processing, advantageously, the pressure sensitive adhesive is crosslinked. Crosslinking takes place preferably by means of brief UV exposure within a wavelength range of about 200 to 400 nm using commercially customary high or medium pressure mercury lamps with an output of, for example, from 80 to 240 W/cm, by means of thermal energy within a temperature range between about 70 and 140° C., or by means of ionizing radiation, such as electron beam curing, for example.

[0085] For UV crosslinking it may be appropriate to adapt the lamp output to the belt speed or, in the case of slow travel, to partially shade off the belt in order to reduce its heat exposure. The exposure time depends on the model and output of the radiation sources in question. Accordingly, the invention finally provides for the use of a pressure sensitive adhesive as described above for an adhesive tape provided on one or both sides with the pressure sensitive adhesive, particularly for an adhesive tape for bonds to apolar surfaces, said adhesive tape being prepared preferably by applying the pressure sensitive adhesive from the melt to a backing.

EXAMPLES

[0086] The purpose of the examples below is to illustrate the invention, without wishing to subject it to any unnecessary restriction.

Commercially available chemicals employed		
Substance	Manufacturer	Chemical composition
Vazo 67	DuPont	2,2'-azobis(2-ethylpropionitrile)
Regalite R91	Hercules	fully hydrogenated hydrocarbon resin, $M_n = 500$ g/mol, polydispersity = 1.4 Softening range: 85-91° C.

Test Methods

Shear Strength (Test TA1, TA2)

[0087] A strip of adhesive tape 13 mm wide was applied to a smooth, cleaned steel surface. The area of application

THIS PAGE BLANK (USPTO)

measured 20 mm×13 mm (length×width). Subsequently, the following procedure was carried out:

[0088] Test TA1: At room temperature, a 1 kg weight was fastened to the adhesive tape, and the time until the weight fell off was recorded.

[0089] Test TA2: At 70° C. a 1 kg weight was fastened to the adhesive tape, and the time until the weight fell off was recorded.

[0090] The shear adhesion times recorded are each recorded in minutes and correspond to the average of three measurements.

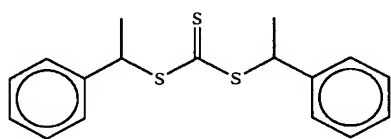
180° Bond Strength Test (Test TB1 TB1, TB2)

[0091] A strip 20 mm wide of an acrylic pressure sensitive adhesive applied to a polyester layer was applied in turn to PE (TB1) or PP (TB2) plates. The pressure sensitive adhesive strip was pressed down twice onto the substrate using a 2 kg weight. The adhesive tape was then immediately removed from the substrate at an angle of 180° and a speed of 300 mm/min. All of the measurements were conducted at room temperature under controlled-climate conditions.

[0092] The results are reported in N/cm and are averaged from three measurements.

Preparation of the Trithiocarbonate

[0093] As a regulator, the following trithiocarbonate (V) was prepared in accordance with Macromolecules 2000, 33, 243-245 and Synth. Commun. 1988, 18, 1531-1536.



(V)

Polymerization Procedure

Trithiocarbonate-functionalized Polystyrene(VI)

[0094] A 500 ml Schlenk vessel was charged with 400 ml of styrene and 3.47 g of the trithiocarbonate (V) (0.01172 mol) and degassed three times, after which the polymerization was carried out under argon. It was initiated by heating to 120° C. and carried out with stirring for 30 hours. To isolate the product, the batch was cooled to RT and the polymer was dissolved in 1000 ml of dichloromethane and then precipitated from 7.5 l of methanol with vigorous stirring. The precipitate was filtered off on a frit and then analyzed by GPC ($M_n=23\ 500$, $M_w/M_n=1.32$).

Trithiocarbonate-functionalized Polystyrene (VII)

[0095] A 750 ml Schlenk vessel was charged with 500 ml of styrene and 3.47 g of the trithiocarbonate (V) (0.01172 mol) and degassed three times, after which the polymerization was carried out under argon. It was initiated by heating to 120° C. and carried out with stirring for 48 hours. To isolate the product, the batch was cooled to RT and the polymer was dissolved in 1000 ml of dichloromethane and

then precipitated from 7.5 l of methanol with vigorous stirring. The precipitate was filtered off on a frit and then analyzed by GPC ($M_n=29\ 100$, $M_w/M_n=1.26$).

Example 1

[0096] A reactor conventional for radical polymerizations was charged with 32 g of trithiocarbonate-functionalized polystyrene (VI), 400 g of 2-ethylhexyl acrylate, 45 g of Kraton Liquid L-1253™ (Shell), 4 g of acrylic acid and 0.12 g of Vazo 67™ (DuPont). After argon had been passed through for 20 minutes and the reactor degassed twice, it was heated to 70° C. with stirring. After 4 hours, dilution was carried out using 200 g of acetone/special boiling point spirit (1:2), reinitiation took place after 5 hours with 0.12 g of Vazo 67™, and after 24 hours the polymerization was terminated.

[0097] For isolation, the batch was cooled to RT, the block copolymer was diluted to 40% with acetone/special boiling point spirit (1:2) and then blended with 10 parts by weight of Regalite R91™ (Hercules) based on the polymer fraction. The acrylic block copolymer is freed from the solvent mixture in a vacuum/drying cabinet and then coated from the melt onto a Saran-primed PET backing, 23 μm thick, at an application rate of 50 g/m² from a slot die. The product was then tested in accordance with methods TA1, TA2 and TB1, TB2.

Example 2

[0098] The procedure of Example 1 was repeated. The acrylic block copolymer was blended with 20 parts by weight of Regalite R91™ (Hercules) based on the polymer fraction. After coating from the melt, testing was carried out in accordance with methods TA1, TA2 and TB1, TB2.

Example 3

[0099] The procedure of Example 1 was repeated. The acrylic block copolymer was blended with 30 parts by weight of Regalite R91™ (Hercules) based on the polymer fraction. After coating from the melt, testing was carried out in accordance with methods TA1, TA2 and TB1, TB2.

Example 4

[0100] A reactor conventional for radical polymerizations was charged with 32 g of trithiocarbonate-functionalized polystyrene (VII), 340 g of n-butyl acrylate, 4 g of acrylic acid, 44 g of Kraton Liquid L-1253™ (Shell) and 0.12 g of azoisobutyronitrile (AIBN). After argon had been passed through for 20 minutes and the reactor degassed twice, it was heated to 60° C. with stirring, reinitiation took place after 2 hours with 0.12 g of Vazo 67™ (DuPont), after 6 hours, dilution was carried out using 150 g of acetone/special boiling point spirit (1:2), and after 24 hours the polymerization was terminated.

[0101] For isolation, the batch was cooled to RT, the acrylic block copolymer was diluted to 40% with acetone/special boiling point spirit (1:2) and then blended with 10 parts by weight of Regalite R91™ (Hercules) based on the polymer fraction. The acrylic block copolymer is freed from the solvent mixture in a vacuum/drying cabinet and then coated from the melt onto a Saran-primed PET backing, 23

THIS PAGE BLANK (USPTO)

μm thick, at an application rate of 50 g/m² from a slot die. The product was then tested in accordance with methods TA1, TA2 and TB1, TB2.

Example 5

[0102] The procedure of Example 4 was repeated. The acrylic block copolymer was blended with 30 parts by weight of Regalite R91™ (Hercules) based on the polymer fraction. After coating from the melt, testing was carried out in accordance with methods TA1, TA2 and TB1, TB2.

Example 6

[0103] A conventional radical polymerization reactor was charged with 1.6 g of trithiocarbonate (V), 400 g of 2-ethylhexyl acrylate, 40 g of Kraton Liquid L-1253™ (Shell), 100 g of acetone and 200 g of special boiling point spirit 60/95, and degassed three times, after which the polymerization was carried out under argon. It was initiated by heating to 80° C., and by addition of 0.2 g of Vazo 67™ (DuPont). After 4 hours, a further 0.2 g of Vazo 67™ (DuPont) was added and after 6 hours the batch was diluted with 100 g of special boiling point spirit 60/95. After 48 hours the polymerization was terminated, the batch was cooled to RT, and the polymer was freed from the solvent in a vacuum drying cabinet. The polymer was then dissolved in 200 g of xylene and 80 g of styrene, again transferred to a polymerization reactor and heated to 120° C., and 0.2 g of Vazo 67™ (DuPont) was added. After 6 hours, a further 0.2 g of Vazo 67™ (DuPont) was added. After 48 hours, the polymerization was terminated by cooling to RT. The block copolymer was subsequently blended with 10 parts by weight of Regalite R91™ (Hercules) based on the polymer fraction, freed from the solvent in a vacuum/drying cabinet, and then coated from the melt onto a Saran-primed PET backing, 23 μm thick, at an application rate of 50 g/m² using a slot die. The product was then tested in accordance with methods TA1, TA2 and TB1, TB2.

Results

[0104] The table below lists the technical properties of these adhesives.

Example	SAT RT/ TA1	SAT 70° C./ TA2	BS to PE/TB1	BS to PP/TB2
1	+10 000	164	4.5	4.8
2	+10 000	102	5.4	6.0
3	+10 000	85	7.6	7.9
4	+10 000	178	5.1	5.6
5	+10 000	79	7.0	7.5
6	+2570	47	4.0	4.6

SAT: Shear adhesion times in minutes
BS: bond strength in N/cm

[0105] Examples 1 to 3 demonstrate that the polystyrene end block-functionalized polyacrylates of the invention containing apolar side chains, in combination with the resin Regalite R91™ (Hercules), exhibit a very good bond strength to apolar surfaces. The higher the resin fraction, the higher the bond strength to PE and PP. At 30% resin, bond strengths of more than 7 N/cm are realized.

[0106] Additionally, owing to the formation of block domains in the polystyrene, crosslinking is no longer

needed. The specimens have high shear strength at room temperature and therefore very good cohesion. Furthermore, the pressure sensitive adhesives are very clear and transparent, despite the fact that Regalite R91™ is a highly apolar resin and is normally not compatible with polyacrylates. Example 6 represents an inversely constructed block copolymer with the structure P(A)-P(B)-P(A). These block copolymers are also obtainable by means of the process, and can be used without additional crosslinking as strong pressure sensitive adhesives.

1. A pressure sensitive adhesive based on block copolymers, said block copolymers having at least one unit composed of three successive polymer blocks, said three successive polymer blocks being chosen in alternation from the group of the polymer blocks P(A) and P(B), wherein

P(A) represents a homopolymer or copolymer block obtainable from a component A which is composed of at least two monomers A1, A2, the polymer block P(A) having a softening temperature of from -80° C. to 0° C.,

at least one (A1) of the monomers of component A is an acrylic or methacrylic acid derivative of the general formula



in which R^I=H or CH₃ and R^{II} is an aliphatic, linear, branched or cyclic, unsubstituted or substituted, saturated or unsaturated, alkyl radical having from 1 to 20 carbon atoms,

at least one further (A2) of the monomers of component A is an acrylated macromonomer of the general formula



in which R^{III}=H or CH₃ and R^{IV} is an aliphatic, linear, branched or cyclic, unsubstituted or substituted, saturated or unsaturated alkyl radical having more than 30 carbon atoms, and the average molecular weight M_n of said at least one macromonomer is between 492 g/mol and 30 000 g/mol,

P(B) represents a homopolymer or copolymer block obtainable from a component B which is composed of at least one monomer B1, the polymer block P(B) having a softening temperature of from 20° C. to 175° C., and

the polymer blocks P(A) are not homogeneously miscible with the polymer blocks P(B).

2. The adhesive as claimed in claim 1, wherein at least one vinyl compound containing functional groups is additionally used as monomer A3 for component A.

3. The adhesive as claimed in at least one of the preceding claims, wherein component A has the following composition:

from 35 to 97% by weight acrylic acid and/or methacrylic acid derivatives corresponding to monomer A1,

from 3 to 40% by weight macromonomers corresponding to monomer A2,

from 0 to 25% by weight vinyl compounds corresponding to monomer A3.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

4. The adhesive as claimed in at least one of the preceding claims, wherein for the monomer A1 the radical R^{II} chosen is an alkyl radical as defined having from 4 to 14 carbon atoms.

5. The adhesive as claimed in at least one of the preceding claims, wherein as monomer A2 use is made of hydrogenated ethylene/propylene macromonomers and/or hydrogenated ethylene/butylene macromonomers which possess a softening temperature of not more than 0° C. and carry an acrylate or methacrylate function as end group.

6. The adhesive as claimed in at least one of the preceding claims, wherein at least one of the monomers of component A is chosen such that it contains one or more functional groups which can be used for a crosslinking reaction of the block copolymers, especially for a thermal or radiation-chemical crosslinking, and, very particularly, for a crosslinking which is induced and/or assisted by UV radiation or by irradiation with electron beams.

7. The adhesive as claimed in at least one of the preceding claims, wherein at least one of the monomers of component A is chosen from the group of those acrylic derivatives which contain at least one double bond which does not react during a radical polymerization.

8. The adhesive as claimed in at least one of the preceding claims, wherein said at least one monomer B1 is chosen such that the polymer blocks P(B) are capable of forming a two-phase domain structure with the copolymer blocks P(A).

9. The adhesive as claimed in at least one of the preceding claims, wherein the block copolymers have an average

molecular weight M_n (numerical average) of between 5 000 and 600 000 g/mol, in particular between 80 000 and 450 000 g/mol.

10. The adhesive as claimed in at least one of the preceding claims, wherein the fraction of the polymer blocks P(B) is between 10 and 60% by weight, in particular between 15 and 40% by weight, of the overall block copolymers.

11. The adhesive as claimed in at least one of the preceding claims, wherein up to 50% by weight, in particular from 20 to 40% by weight, of resins, and/or wherein additives, especially crosslinkers, aging inhibitors, light stabilizers, ozone protectants, fatty acids, plasticizers, nucleators, expandants, accelerators and/or fillers, are added.

12. The use of a pressure sensitive adhesive as claimed in at least one of the preceding claims for an adhesive tape provided on one or both sides with said adhesive, especially for an adhesive tape for bonds to apolar surfaces, the adhesive being applied, preferably from the melt, as a one-side or both-sides film to a backing.

13. A process for preparing a pressure sensitive adhesive as claimed in at least one of the preceding claims, which comprises preparing the block copolymer by means of a trithiocarbonate-controlled radical polymerization.

* * * * *

THIS PAGE BLANK (USPTO)